

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-174017

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/24	E			
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
		B 0 1 D 53/ 36	Z A B	
			1 0 4 A	
		審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平5-319931

(22) 出願日 平成5年(1993)12月20日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 池田 卓弥

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 上久保 真紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

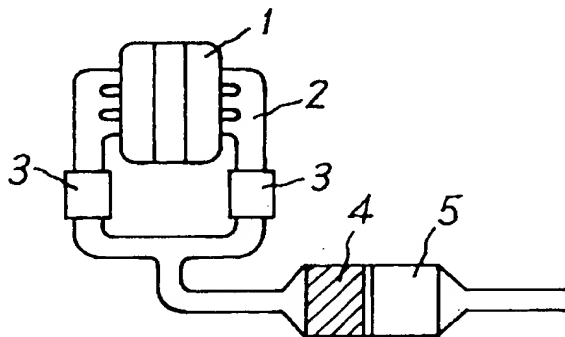
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化装置

(57) 【要約】

【目的】 自動車などの内燃機関の始動時に排出される排ガス中の高濃度の炭化水素 (HC) を効率よく吸着し、吸着層からHCが脱離し始める温度においても、脱離したHCが効率よく浄化される排ガス浄化装置を得る。

【構成】 排気流入側に、ハニカム担体に理論空燃比近傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する三元触媒をコーティングした触媒A 4を配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングし、好ましくはこの上に触媒層を備えてなる吸着触媒B 5を配置して成る排ガス浄化装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 排気流入側にハニカム担体に理論空燃比近傍で炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物を浄化する三元触媒をコーティングした触媒 A を配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒 B を配置したことを特徴とする排ガス浄化装置。

【請求項 2】 吸着触媒 B がゼオライト層上に活性セリアおよび／またはアルミナを主成分とした粉末に触媒成分として白金、パラジウムおよびロジウムからなる群から選ばれた 1 種以上の貴金属を含む触媒層を備えていることを特徴とする請求項 1 記載の排ガス浄化装置。

【請求項 3】 吸着触媒 B におけるゼオライトとしてモルデナイト、USY、βゼオライトおよび ZSM-5 からなる群から選ばれた少なくとも 1 種以上を用いたことを特徴とする請求項 1 記載の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、自動車等の内燃機関から排出される排ガスの浄化装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】自動車等の内燃機関の排ガス浄化用触媒としては、一酸化炭素 (CO) 及び炭化水素 (HC) の酸化と、窒素酸化物 (NOx) の還元を同時に行なう触媒が汎用されている。このような触媒は、例えば特公昭 58-20307 号公報にもみられるように、耐火性担体上のアルミナコート層に、パラジウム (Pd)、白金 (Pt) およびロジウム (Rh) の貴金属、及び場合により助触媒成分としてセリウム (Ce)、ランタン (La) 等の希土類金属またはニッケル (Ni) 等のベースメタル酸化物を添加したものがほとんどである。

【0003】かかる触媒は、排ガス温度とエンジンの設定空燃比の影響を強く受ける。自動車用触媒が浄化能を発揮する排ガス温度としては、一般に 300℃以上必要であり、また空燃比は、HC と CO の酸化と NOx の還元バランスがとれる理論空燃比 ($A/F = 14.6$) 付近で触媒が最も有効に働く。従って、従来の三元触媒を用いる排ガス浄化装置を取り付けた自動車では、三元触媒が有効に働くような位置に設置されており、また排気系の酸素濃度を検出して、混合気を理論空燃比付近に保つようフィードバック制御が行なわれている。

【0004】従来の三元触媒をエキゾーストマニホールド直後に設置しても、排ガス温度が低い (300℃以下) エンジン始動直後には触媒活性が低く、始動直後 (コールドスタート時) に大量に排出される HC は浄化されずにそのまま排出されてしまうという問題がある。

【0005】上記の課題を解決するための排ガス浄化装置として、触媒コンバータの排気上流側にコールド HC を吸着するための吸着剤を納めた HC トラップを配置したものが特開平 2-135126 号公報や特開平 3-141816 号公

報に提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平 2-135126 号公報に記載されている自動車排気ガス浄化装置では、

(1) 吸着材の下流側に触媒成分を含浸しているため、触媒が活性温度に達する前に上流側の吸着材から HC が脱離してしまう。

(2) ゼオライトへ触媒金属溶液を含浸しているため、触媒成分の耐久性に乏しい。また、特開平 3-141816 号公報に記載されている排気ガス浄化装置では、

(3) 吸着した HC の脱離制御を温度センサ、バイパス管、制御装置等を用いて行なっているため、システムが複雑で信頼性や排気レイアウト上実用的ではない。という問題があった。

【0007】従って本発明の目的は、上記従来技術に存在する問題を解決し、エンジン始動時に排出される高濃度の HC を効率よく吸着し、吸着層から HC が脱離し始める温度においても脱離した HC が効率よく浄化される排ガス浄化装置を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記の従来技術に存在する問題に着目し、HC 吸着に有効なゼオライト層上に触媒層を備えたことを特徴とする吸着触媒の製造方法を特願平 5-273780 号および特願平 5-273781 号公報で提案した。これらの方法で得られた触媒は表層の触媒層が内層のゼオライトよりも早く加熱されるため、ゼオライト層から HC が脱離する段階において触媒層が活性化されており、HC が良好に浄化される。本発明者等はさらに鋭意研究を重ねた結果、上記吸着触媒を床下位置に装着し、エンジン始動直後に緩やかに加速もしくは低速走行を続けた場合、表層の触媒層が活性化する前に内層のゼオライト層から吸着していた HC の一部が脱離するため、エンジン始動時に排出された HC の浄化能が少し低下するということがわかった。

【0009】本発明は、上記問題点を解決するために、排気流入側にハニカム担体に理論空燃比近傍で HC、CO および NOx を浄化する三元触媒をコーティングした触媒 A を配置し、排気流出側にハニカム担体に炭化水素の吸着に有効なゼオライトをコーティングした吸着触媒 B を配置したことを特徴とする排ガス浄化装置に関するものである。

【0010】上記吸着触媒 B としては、ゼオライト層上に活性セリアおよび／またはアルミナを主成分とした粉末に触媒成分として白金 (Pt)、パラジウム (Pd) およびロジウム (Rh) からなる群から選ばれた 1 種以上の貴金属を含む触媒層を備えるものが好ましい。

【0011】本発明で使用される担体は、モノリス型のハニカム形状のもので、コージエライト質担体、メタル担体等任意のものが使用される。

【0012】一般的にゼオライトは低温時にHCを吸着し、昇温とともに脱離する。触媒がある温度で急激に活性化するのに対し、ゼオライトからの脱離は温度上昇に対してある分布を持って排出される。そして、排ガス温度の上昇に伴い、吸着触媒前に配置した触媒も活性化し、反応熱によって触媒出口温度、すなわち吸着触媒入口温度が上昇する。この温度上昇によって吸着触媒表面の触媒も早く活性化するため、ゼオライト層から吸着していたHCが脱離するときに、効率よく浄化することができる。しかも、吸着触媒前に触媒を配置することにより、ゼオライト層の温度上昇も抑えられるため吸着能も向上する。

【0013】ゼオライトには多くの種類があるが、本発明の吸着触媒Bに用いるゼオライトとしては、常温ないし比較的高い温度まで水存在雰囲気下でも十分なHC吸着能を有し、かつ耐久性の高いものを適宜選択する。例えば、モルデナイト、USY、βゼオライト、ZSM-5等が挙げられる。排ガス中の多種類のHCを効率よく吸着するためには、細孔構造の異なるゼオライトを2種以上混合するのがより好ましい。

【0014】各種ゼオライトはH型でも十分な吸着能力を有するが、Pd、Ag、Cu、Cr、Co、Nd等をイオン交換法、含浸法、浸漬法等の通常の方法を用いて担持することにより、吸着特性および脱離抑制能をさらに向上することができる。各担持量は任意でよいが、例えば0.1～15重量%位が好ましい。0.1重量%より少ないと吸着特性および脱離抑制効果が少なく、逆に15重量%を越えても効果は変わらない。

【0015】また、流入側の触媒Aと流出側の吸着触媒Bの距離は任意でよいが、近すぎると背圧上昇によるエンジン性能の低下を引き起こす可能性があり、逆に離れすぎていると、流出側の吸着触媒表面の触媒温度が上がらず脱離HCの浄化率が低下する可能性もある。従って触媒Aと吸着触媒Bの距離は10～50mmの範囲とするのが好ましい。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例および試験例によりさらに詳細に説明する。尚例中の部は特記しない限り重量部を表す。

実施例1

Ptを担持した活性セリア粉末（以下、Pt/CeO₂と記す）100部、アルミナ50部、2%硝酸150部を磁気ポットに仕込み、振動ミル装置で40分間もしくは、ユニバーサルボールミル装置で6.5時間混合粉碎して、ウォッシュコートスラリーを製造した。コーディエライト製モノリス担体を吸引コート法で給水処理した後、前記製造したスラリーを担体断面全体に均一に投入し、吸引コート法で余分なスラリーを除去した。その後、乾燥を行い、400℃で1時間仮焼成した。これにより、Pt/CeO₂層が100g/Lコート量で担体にコートされた。上記ウォッシュコー

ト、乾燥、焼成をさらに繰り返して合計200g/LのPt/CeO₂層をコートした。次に、Rhを担持したアルミナ粉末（以下、Rh/Al₂O₃と記す）100部、アルミナ50部、2%硝酸150部を磁器ポットに仕込み、前記と同様にしてウォッシュコートスラリーを製造し、同方法でPt/CeO₂層の上に50g/LのRh/Al₂O₃触媒層をコートし、乾燥後、空気雰囲気650℃で3時間の焼成を行い、排気流入側の（触媒A1）を得た。また、H型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）（以下ZSM-5と記す）100部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部及び水15部を磁性ポットに仕込み、前記と同様にしてZSM-5スラリーを製造し、同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、400℃で1時間焼成を行った。前記と同様にしてZSM-5層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、400℃で1時間焼成を行った。さらにPt/CeO₂層の上にRh/Al₂O₃触媒層を50g/Lコートし、乾燥後、空気雰囲気650℃で3時間の焼成を行い、排気流出側の（吸着触媒B1）を得た。排気流入側に（触媒A1）、排気流出側に（吸着触媒B1）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-1）を得た。

【0017】実施例2

H型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）100部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部及び水15部を磁性ポットに仕込み、実施例1と同様にしてZSM-5スラリーを製造し、同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、400℃で1時間焼成を行なった。次に、Pdを担持したアルミナ粉末（以下、Pd/Al₂O₃と記す）100部、アルミナ50部、2%硝酸150部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同コート方法でZSM-5層の上に100g/LのPd/Al₂O₃層をコートし、乾燥、焼成を行なった。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPd/Al₂O₃層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒B2）を得た。排気流入側に（触媒A1）、排気流出側に（吸着触媒B2）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-2）を得た。

【0018】実施例3

H型ZSM-5（SiO₂/Al₂O₃=700）50部、H型USY（SiO₂/Al₂O₃=50）（以下USYと記す）50部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPt/CeO₂層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒B3）を得た。排気流入側に（触媒A1）、排気流出側に（吸着触媒B3）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-3）を得た。

【0019】実施例4

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 50部、H型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 50部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPd/ Al_2O_3 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/ Al_2O_3 触媒層をPd/ Al_2O_3 層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B4)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B4)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-4)を得た。

【0020】実施例5

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 67部、H型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 33部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPt/ CeO_2 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/ Al_2O_3 触媒層をPt/ Al_2O_3 層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B5)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B5)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-5)を得た。

【0021】実施例6

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 67部、H型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 33部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とUSYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5とUSYの混合層の上に100g/LのPd/ Al_2O_3 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/ Al_2O_3 触媒層をPt/ Al_2O_3 層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B6)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B6)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-6)を得た。

【0022】実施例7

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 50部、H型モルデナイト(以下モルデナイトと記す) ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$) 50部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1

と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合層の上に100g/LのPt/ CeO_2 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/ Al_2O_3 触媒層をPt/ CeO_2 層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B7)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B7)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-7)を得た。

【0023】実施例8

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 50部、H型モルデナイト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$) 50部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5とモルデナイトの混合層の上に100g/LのPd/ Al_2O_3 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/ Al_2O_3 触媒層をPt/ Al_2O_3 層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B8)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B8)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-8)を得た。

【0024】実施例9

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 50部、H型βゼオライト(以下βゼオライトと記す) ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 50部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とβゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5とβゼオライトの混合層の上に100g/LのPt/ Al_2O_3 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/ Al_2O_3 触媒層をPt/ CeO_2 層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B9)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B9)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-9)を得た。

【0025】実施例10

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 50部、H型βゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 50部、シリカゾル(固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5とβゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5とβゼオライトの混合層の上に100g/LのPd/ Al_2O_3 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/ Al_2O_3 触媒層をPd/ Al_2O_3 層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B10)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B10)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-10)を得た。

【0026】実施例11

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 67部、H型 β ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5と β ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5と β ゼオライトの混合層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPt/CeO₂層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B11)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B11)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-11)を得た。

【0027】実施例12

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 67部、H型 β ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5と β ゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5と β ゼオライトの混合層の上に100g/LのPd/Al₂O₃触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPd/Al₂O₃層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B12)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B12)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-12)を得た。

【0028】実施例13

H型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でUSYスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でUSY層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPt/CeO₂層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B13)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B13)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-13)を得た。

【0029】実施例14

H型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でUSYスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でUSY層の上に100g/LのPd/Al₂O₃触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPd/Al₂O₃層上に50 g

/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B14)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B14)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-14)を得た。

【0030】実施例15

H型 β ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法で β ゼオライトスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法で β ゼオライト層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPt/CeO₂層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B15)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B15)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-15)を得た。

【0031】実施例16

H型 β ゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法で β ゼオライトスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法で β ゼオライト層の上に100g/LのPd/Al₂O₃触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPd/Al₂O₃層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B16)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B16)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-16)を得た。

【0032】実施例17

H型モルデナイト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でモルデナイトスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でモルデナイト層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPt/CeO₂層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B17)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B17)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-17)を得た。

【0033】実施例18

H型モルデナイト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$) 100部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でモルデナイトスラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でモルデナイト層の上に100g/L

10

20

30

40

50

L の Pt/Al₂O₃ 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法で Rh/Al₂O₃ 触媒層を Pd/Al₂O₃ 層上に 50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B18) を得た。排気流入側に (触媒 A1)、排気流出側に (吸着触媒 B18) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-18) を得た。

【0034】実施例19

H 型 ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34 部、H 型 USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 33 部、H 型モルデナイト (SiO₂/Al₂O₃ = 200) 33 部、シリカゾル (固形分 20%) 215 部、10%硝酸 100 部、水 15 部を磁器ボットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM-5、USY、モルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 1 と同方法で ZSM-5、USY、モルデナイトの混合層の上に 100g/L の Pt/CeO₂ 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法で Rh/Al₂O₃ 触媒層を Pt/CeO₂ 層上に 50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B19) を得た。排気流入側に (触媒 A1)、排気流出側に (吸着触媒 B19) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-19) を得た。

【0035】実施例20

H 型 ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34 部、H 型 USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 33 部、H 型モルデナイト (SiO₂/Al₂O₃ = 200) 33 部、シリカゾル (固形分 20%) 215 部、10%硝酸 100 部、水 15 部を磁器ボットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM-5、USY、モルデナイトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 2 と同方法で ZSM-5、USY、モルデナイトの混合層の上に 100g/L の Pd/Al₂O₃ 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法で Rh/Al₂O₃ 触媒層を Pd/Al₂O₃ 層上に 50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B20) を得た。排気流入側に (触媒 A1)、排気流出側に (吸着触媒 B20) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-20) を得た。

【0036】実施例21

H 型 ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34 部、H 型 USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 33 部、H 型 βゼオライト (SiO₂/Al₂O₃ = 100) 33 部、シリカゾル (固形分 20%) 215 部、10%硝酸 100 部、水 15 部を磁器ボットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM-5、USY、βゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 1 と同方法で ZSM-5、USY、βゼオライトの混合層の上に 100g/L の Pt/CeO₂ 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法で Rh/Al₂O₃ 触媒層を Pt/CeO₂ 層上に 50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B21) を得た。排

気流入側に (触媒 A1)、排気流出側に (吸着触媒 B21) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-21) を得た。

【0037】実施例22

H 型 ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34 部、H 型 USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 33 部、H 型 βゼオライト (SiO₂/Al₂O₃ = 100) 33 部、シリカゾル (固形分 20%) 215 部、10%硝酸 100 部、水 15 部を磁器ボットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM-5、USY、βゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 2 と同方法で ZSM-5、USY、βゼオライトの混合層の上に 100g/L の Pd/Al₂O₃ 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法で Rh/Al₂O₃ 触媒層を Pd/Al₂O₃ 層上に 50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B22) を得た。排気流入側に (触媒 A1)、排気流出側に (吸着触媒 B22) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-22) を得た。

【0038】実施例23

H 型 ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34 部、Aq をイオン交換した ZSM-5 (以下、Aq-ZSM-5 と記す) (Aq 担持量 5 重量%、SiO₂/Al₂O₃ = 30) 33 部、H 型 USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 33 部、シリカゾル (固形分 20%) 215 部、10%硝酸 100 部、水 15 部を磁器ボットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM-5、Aq-ZSM-5、USY の混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 1 と同方法で ZSM-5、Aq-ZSM-5、USY の混合層の上に 100g/L の Pt/CeO₂ 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法で Rh/Al₂O₃ 触媒層を Pt/CeO₂ 層上に 50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B23) を得た。排気流入側に (触媒 A1)、排気流出側に (吸着触媒 B23) を組合せ、(タンデム型吸着触媒-23) を得た。

【0039】実施例24

H 型 ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 700) 34 部、Aq 担持 ZSM-5 (Aq 担持量 5 重量%、SiO₂/Al₂O₃ = 30) 33 部、H 型 USY (SiO₂/Al₂O₃ = 50) 33 部、シリカゾル (固形分 20%) 215 部、10%硝酸 100 部、水 15 部を磁器ボットに仕込み、実施例 1 と同方法で ZSM-5、Aq-ZSM-5、USY の混合スラリーを製造した。そして、実施例 1 と同方法でモノリス担体上に 150g/L コートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例 2 と同方法で ZSM-5、Aq-ZSM-5、USY の混合層の上に 100g/L の Pd/Al₂O₃ 触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例 1 と同方法で Rh/Al₂O₃ 触媒層を Pd/Al₂O₃ 層上に 50 g/L コートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒 B24) を得た。排気流入側に (触媒 A1)、排気流出側に (吸着触媒 B24) を組合せ、(タン

デム型吸着触媒-24)を得た。

【0040】実施例25

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 34部、Pdをイオン交換したZSM-5 (以下、Pd-ZSM-5と記す) (Pd担持量2重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) 33部、H型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、USYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、USYの混合層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPt/CeO₂層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B25)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B25)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-25)を得た。

【0041】実施例26

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 34部、Pd担持ZSM-5 (Pd担持量2重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) 33部、H型USY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、USYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、USYの混合層の上に100g/LのPd/Al₂O₃触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPd/Al₂O₃層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B26)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B26)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-26)を得た。

【0042】実施例27

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 34部、Ag担持ZSM-5 (Ag担持量5重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) 33部、H型βゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Ag-ZSM-5、βゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5、Ag-ZSM-5、βゼオライトの混合層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPt/CeO₂層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B27)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B27)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-27)を得た。

【0043】実施例28

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 34部、Ag担持ZSM-5 (Ag担持量5重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) 33部、H型βゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Ag-ZSM-5、βゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5、Ag-ZSM-5、βゼオライトの混合層の上に100g/LのPd/Al₂O₃触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPd/Al₂O₃層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B28)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B28)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-28)を得た。

【0044】実施例29

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 34部、Pd担持ZSM-5 (Pd担持量2重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) 33部、H型βゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、βゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、βゼオライトの混合層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPt/CeO₂層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B29)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B29)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-29)を得た。

【0045】実施例30

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 34部、Pd担持ZSM-5 (Pd担持量2重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$) 33部、H型βゼオライト ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$) 33部、シリカゾル (固形分20%) 215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ボットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、βゼオライトの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5、Pd-ZSM-5、βゼオライトの混合層の上に100g/LのPd/Al₂O₃触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPd/Al₂O₃層上に50 g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、(吸着触媒B30)を得た。排気流入側に(触媒A1)、排気流出側に(吸着触媒B30)を組合せ、(タンデム型吸着触媒-30)を得た。

【0046】実施例31

H型ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$) 50部、Agをイオ

ン交換したUSY（以下、Aq-USYと記す）（Aq担持量5重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12$ ）50部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Aq-USYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例1と同方法でZSM-5、Aq-USYの混合層の上に100g/LのPt/CeO₂触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPt/CeO₂層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒B31）を得た。排気流入側に（触媒A1）、排気流出側に（吸着触媒B31）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-31）を得た。

【0047】実施例32

H型ZSM-5（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 700$ ）50部、Aq-USY（Aq担持量5重量%、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12$ ）50部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でZSM-5、Aq-USYの混合スラリーを製造した。そして、実施例1と同方法でモノリス担体上に150g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。次に、実施例2と同方法でZSM-5、Aq-USYの混合層の上に100g/LのPd/Al₂O₃触媒層をコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、実施例1と同方法でRh/Al₂O₃触媒層をPd/Al₂O₃層上に50g/Lコートし、乾燥、焼成を行い、（吸着触媒B32）を得た。排気流入側に（触媒A1）、排気流出側に（吸着触媒B32）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-32）を得た。

【0048】実施例33

実施例1と同方法でPd/CeO₂層を200g/Lコートし、乾燥、焼成を行った。さらに、同方法でPd/CeO₂層上にRh/Al₂O₃層を50g/Lコートし、乾燥後、雰囲気650℃で3時間の焼成を行い、（触媒A2）を得た。排気流入側に（触媒A2）、排気流出側に（吸着触媒B5）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-33）を得た。

【0049】実施例34

①ガス組成	エンジン始動時（0～125秒）	芳香族	44.4%
		パラフィン	33.3%
エンジン暖気時（125～505秒）		オレフィン	22.3%
		芳香族	43.7%
		パラフィン	20.1%
		オレフィン	36.2%

②流入側触媒Aの入口温度	0秒	25℃
	100秒	190℃
	200秒	340℃
	300秒	470℃
	400秒	420℃
	500秒	400℃

【0055】尚評価に当たっては図1示すようにエンジン1のエギゾーストマニホールド2にブリ三元触媒3

* 排気流入側に（触媒A2）、排気流出側に（吸着触媒B9）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-33）を得た。

【0050】比較例1

H型USY（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ ）を100部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸水100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同コート方法でモノリス担体に150g/Lコート、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒B35）を得た。排気流入側に（吸着触媒35）、排出流出側に（触媒A1）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-35）を得た。

【0051】比較例2

H型USY（ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7$ ）を100部、シリカゾル（固形分20%）215部、10%硝酸水100部、水15部を磁器ポットに仕込み、実施例1と同方法でウォッシュコートスラリーを製造し、同コート方法でモノリス担体に150g/Lコート、乾燥、焼成を行ない、（吸着触媒-36）を得た。排気流入側に（吸着触媒B36）、排出流出側に（触媒A1）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-36）を得た。

【0052】比較例3

排気流入側に（吸着触媒B13）、排気流出側に（触媒A1）を組合せ、（タンデム型吸着触媒-37）を得た。

【0053】試験例

実施例1～34および比較例1～4の触媒Aと吸着触媒Bを用いたタンデム型吸着触媒を使用して下記評価条件でHC吸着・浄化特性評価（FTP75Abaq）を日産自動車（株）製車両（排気量3リットル）を用いて行った。各吸着触媒Bの浄化特性は吸着触媒未装着システム（触媒Aのみ）と性能比較を行なった。即ち、評価は、（1）エンジン始動時に排出されるHCの吸着能を評価するためAbaq0～125秒間のエミッション低減率を測定し、（2）エンジン始動時および昇温後のHCの吸着浄化能を評価するためAbaq0～505秒間のエミッション低減率を測定した。

* 【0054】

（0.5L）として40g/cfのPt/RhがPt：Rh=5：1の比で担持した触媒を、850℃で100時間エンジン耐久（燃焼カット有）したPt-Rh系触媒の耐久品を配置し、床下三元触媒A4（1.3L）の後に吸着触媒B5（1.3L）を装着した排ガス浄化装置を用い、吸着触媒B未装着の場合と性能比較を行った。評価結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

H C 低 減 率 (Abag)		備 考
触 媒 番 号	0 ~ 125 秒	
タンデム型 吸着触媒 1	47.8	10.1
" 2	47.8	10.4
" 3	60.3	19.2
" 4	60.2	21.5
" 5	60.7	19.5
" 6	60.7	21.7
" 7	50.8	17.0
" 8	50.8	17.3
" 9	60.9	21.7
" 10	61.4	21.8
" 11	61.4	21.9
" 12	48.4	22.1
" 13	38.5	16.9
" 14	38.5	17.0
" 15	54.0	19.0
" 16	54.0	19.2
" 17	48.1	13.3
" 18	48.1	13.3
" 19	61.1	19.0
" 20	61.1	19.1
" 21	61.6	22.1
" 22	61.6	22.2
" 23	61.9	22.5
" 24	61.9	22.7
" 25	60.4	19.4
" 26	60.5	21.8
" 27	62.1	22.9
" 28	62.2	22.9
" 29	60.6	19.3
" 30	60.6	19.3
" 31	61.1	19.9
" 32	61.1	19.9
" 33	60.8	20.8
" 34	60.9	21.9
" 35	39.4	0
" 36	2.0	0
" 37	39.4	13.1

*【0057】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明の排ガス浄化装置においては、担体上に触媒活性成分を含む無機物をコートした触媒を排気流入側に配置し、担体上にHC吸着に有効なゼオライトからなる吸着層の上に、好ましくは触媒層がコートされた吸着触媒を排気流出側に配置することにより、吸着層からHCが脱離し始める温度においても、脱離したHCが良好に浄化される。

【図面の簡単な説明】

10 【図1】試験例に用いた排ガス浄化装置の系統図である。

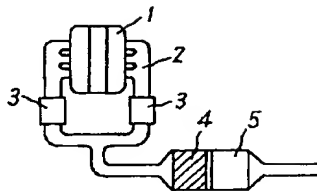
【符号の説明】

- 1 エンジン
- 2 エキゾーストマニホールド
- 3 プリ三元触媒
- 4 触媒A
- 5 吸着触媒B

20

*30

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

B 0 1 J 29/44

29/80

35/02

F 0 1 N 3/20

識別記号

Z A B A

Z A B A

Z A B P

Z A B H

弁内整理番号

F I

技術表示箇所